

Japan Patent Office

(51) Int. Cl. (52) Japan Classification

H01 j 97(5)D 112.2

99 D 13

5 (10) Patent Gazette

(11) Patent Number: S47-15976

(44) Publication Date: May 12, 1972

The Number of Invention: 1

(Number of Pages: 4)

10 (54) Title of the Invention:

Alkaline metal generator

(21) Application Number: S43-31880

(22) Filing Date: May 14, 1968

(72) Inventor: Tomiya SONODA

15 c/o Toshiba Corporation, Horikawa-cho Plant

72 Horikawa-cho, Kawasaki, Kanagawa

(71) Applicant: Toshiba Corporation

72 Horikawa-cho, Kawasaki, Kanagawa

Attorney: Kazuo INOUE Patent Attorney

20

# CLAIM

1. An alkaline metal generator characterized in that a mixture,  
in which a reducing agent powder is added to at the least one type of  
powder selected from among sodium salts of tungstic acid and  
25 molybdic acid, is filled into a conductive receptacle having an  
opening in one part.

1

## ⑤4 アルカリ金属発生器

② 特 願 昭43-31880

② 出 願 昭43(1968)5月14日

② 発 明 者 藺田富也

川崎市堀川町72東京芝浦電気株  
式会社堀川町工場内

② 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市堀川町72

代 理 人 弁理士 井上一男

## 図面の簡単な説明

図は本発明における蒸発アルカリ金属量の蒸発時間に対する変化を従来方法と比較して示した曲線図である。

## 発明の詳細な説明

本発明は撮像管及び2次電子増倍管等の光電面を有する電子管に好適するアルカリ金属発生器に関する。

周知のように光電面はガラス等の担体表面に銀、アンチモン、蒼鉛等の金属又は合金を真空蒸着法で基体金属薄膜に形成後更にアルカリ金属蒸気を送り込んでこの基体金属層と反応させて完成している。

これら光電面の組成はその光電特性によつて定められており従つて前記担体表面に被着する基体金属量及びアルカリ金属蒸気量は前記組成に合致させる為又光電面特性の再現性をうるために充分規制しなければならない。

このアルカリ金属蒸気を発生するアルカリ金属塩粉末は比較的肉薄の導電性金属板を丸めて対向端縁の重合部を点溶接によつて固定させた筒体を更にその両端を圧接して成形された容器内に充填してアルカリ金属発生器とする。

即ち、前記筒体の一端を圧接後アルカリ金属のクロム酸塩又はアルカリ金属の重クロム酸塩等の少くとも一種の粉末1重量部にアルミニウム、チ

2

タニウム、珪素等の還元金属粉末2重量部を良く混合分散させて充填後他端を圧接して形成される。使用に際しては、この容器両端に導電性金属線を溶接し、真空領域外より通電可能に構成するもので、この時前記重合部即ち、筒体の軸方向に沿つて形成された溶接点間の空隙は蒸気発生孔としての役目をする。

前述のように前記アルカリ金属蒸気は光電特性によつて定まる組成をもつた光電面を作成しなければならぬ。よつて前記発生器から蒸発する少くとも一種の単位時間当りのアルカリ金属量及び複数種のアルカリ金属の比率は前記アルカリ金属塩と還元剤の反応終了迄所定の値に保持しなければならない。

前記アルカリ金属塩としてはクロム酸ナトリウム、クロム酸カリウム、重クロム酸カリウム及び重クロム酸ナトリウムが實用されており、又これら粉末と前記還元剤の反応は還元発熱反応である。このため発生するアルカリ金属蒸気量の制御は極めて困難でありタングステン粉末又はアルミナ粉末等を混入して、その反応速度を押えているが、十分でなく管球特性とその信頼性を阻害している。前記兩種粉末間の反応速度を規制する一助として夫々の粉末粒度及び粒度分布を一定とすることによつて兩種粉末の接触面積を一定とすべく粉碎篩別工程が実施されている。

一方、前記アルカリ金属塩の中で、クロム酸ナトリウム及び重クロム酸ナトリウムは結晶水を持つており、この結晶水を除去したもの及び除去しないものも何れも潮解性が極めて強い。この為、前記還元金属と混合工程やこの混合物を前記発生器へ充填する工程時には吸湿によつて兩種粉末間の接触面積が変動しないように多大の注意が必要であつた。

併し、これらの作業は何れも大気中で行われるので、どうしても吸湿は避けられず、したがつて発生アルカリ金属蒸気量及び組成比に変動をも

3

たらしめて伸いては管球特性の悪化及び特性の再現性を損なう因となつている。

更に、このような発生器内の水分は当然管球内の部品及び光電面に被着してその酸化及び光電面にあつては蒸着されるセシウム等との反応を誘起して管球特性の低下を招くおそれがあつた。

本発明者の実験によるとクロム酸ナトリウム、クロム酸カリウムと還元剤の組み合わせではカリウムの発生がナトリウムにくらべて非常に早い時期に起るので初期はカリウムが多く反応の終期にはナトリウムが多くなる。これを是正しようとしてクロム酸ナトリウムの割合を増しても初期におけるカリウムの発生量が增大するだけである。図面は実験によつて求めた発生比率の変化をグラフで示したものである。図の横軸は蒸発時間(分)縦軸は $K/(Na+K)$ の蒸発重量百分率を示したものである。この縦軸の値はアルカリ金属蒸気発生量を示したもので、その測定はアルカリ金属蒸気発生器に筒状部品を外挿して、これの各蒸発時間毎に堆積したNa、Kを重量分析法で求めた結果である。

又この方法は発生Na、K蒸気のはぼ全量が再現性良く集められ、又形状、両部品間距離及び輻射による再蒸発蒸気の捕集について考慮したので理論値に対して97~98%の収率が再現性良く得られた。

図中△印○印は従来のアルカリ金属蒸気発生器●印□印は本発明によつて得た値である。又図中の曲線に併記した数量は各発生器の全蒸発量を示している。

図から判るように最初は発生した蒸気の中約80%以上がカリウムであるが、時間と共にカリウムの比率は低下して15分後では殆んどがナトリウムとなり、カリウムは20%以下となる。この実験の時に使用したアルカリ金属塩の組成はクロム酸ナトリウムおよびクロム酸カリウム1重量部、アルミニウム4重量部で発生したナトリウム、カリウムは1.6mgである。

このようにクロム酸ナトリウム、重クロム酸ナトリウムを使用して光電面を作成する場合、これらアルカリ金属塩を充填した発生器より蒸発するアルカリ金属量が時間と共に変化する為、この蒸気と反応するアンチモン薄膜上に形成される化合物組成もその影響を受ける大きな欠点があつた。

4

本発明は前記アルカリ金属発生器にタングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムを充填することによつて、上記欠点を除去した新規なアルカリ金属発生器を提供するものである。

即ち、タングステン酸ナトリウム粉末及びモリブデン酸ナトリウム粉末は、これに還元剤粉末とクロム酸カリウム粉末等を前記発生器に充填して通電加熱によつてアルカリ金属蒸気を発生させてもナトリウム、カリウムの蒸気の発生比率は反応の最初から最後まで殆んど変化しない。これを図に、従来例と共に示したが、この時はモリブデン酸ナトリウム1重量部、クロム酸カリウム1重量部とアルミニウム4重量部を前記発生器に充填させて通電加熱方式によつてアルカリ金属を発生させた結果である。図から明らかなように、反応の最初から最後まで発生蒸気の比率は変化せず、又発生量が違つても発生比率は大きな変化はうけない。

これは前述のように基体金属即ち、アンチモン-ナトリウム-カリウム光電面の特性向上及び再現性向上には大きな効果を及ぼすものであり、更にナトリウムとカリウムの発生比率は配合比によつて変えることが出来る利点をも有する。

前述のクロム酸ナトリウムとクロム酸カリウムを還元剤と共に充填した場合には発生量が異なり発生比率も大きく変動するのは図からも明らかである。

更にモリブデン酸及びタングステン酸のナトリウム塩は吸湿性がないので、前記還元剤粉末との接触面積がほぼ一定に規制されるので多重アルカリ光電面には効果が特に大きくなる。又、タングステン酸ナトリウムでも全く同様な作用効果を有することが確認されている。

更に、前記モリブデン酸ナトリウム及びタングステン酸ナトリウムと好適する還元剤の種類及び量について記述する。

前述のように前記還元反応は発熱を伴うために極めて制御し難いものであつたが、タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムに対してはチタニウム及びアルミニウムを使用すれば発熱しないことが判明した。

即ち、チタニウムを適用する場合には、前記タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムの5重量部に対してチタニウムが1重量部以

5

下になると、発熱が認められなくなる。これに対してチタニウムが1重量部を超えた時には、ナトリウム蒸気の収量は多くなる。両者の比率が1:1の場合には約600℃で発熱反応が起り発熱量も多くなつて反応速度が速くなり制御困難となる。5  
がナトリウム蒸気収量は大きくなる。この時、タングステン粉末を前記チタニウムとナトリウム塩の合計量に対して40重量%を添加すると前述の5:1以下の時と大体等しい反応速度が得られる。又、前記チタニウムの混合量を少くしすぎるとナトリウム蒸気量が少くなつて不可である。

アルミニウムとタングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムの反応は発熱は起らず、680℃でナトリウム蒸気を発生する。アルミニウム粉末の純度のよいものは極めて微粒であり、15  
且つかさが大きいので、アルミニウムの量を多くすると充填作業が困難になると同時に発生器に充填可能なナトリウムの割合が小さくなる。又、前記ナトリウム塩の割合を増加していくと、発生量が少くなるので、このような点を勘案して光電面形成に好適な範囲としては、タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウム1重量部に対してアルミニウム1乃至1/8重量部を選定した。

従つて、本発明では還元剤としてアルミニウム25  
及びチタニウムを採択し、タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムの少くとも一種との配合比は前記ナトリウム塩5重量部、チタニウム1乃至5重量部、ナトリウム塩1重量部、アルミニウム1乃至1/8重量部が最も好適である。30

次いで実施例について述べる。

#### 実施例 1

モリブデン酸ナトリウム及びタングステン酸ナトリウムよりえられた少くとも一種の粉末に  
チタニウム粉末を加えた混合物を前記容器に均35  
一に充填させて、アルカリ金属発生器を作成し、これを2次電子増倍管又は撮像管等の所定位置に固定させる。又、還元剤としてアルミニウム粉末を適用する際には、前記ナトリウム塩との合計差を34mg又は27mgとし、その配合率は34mgの40

6

時、アルミニウム5.6mgに対して前記ナトリウム塩を28mgを充填し27mgでは、アルミニウム13.5mgにナトリウム塩13.5mgを充填した。

この時、このようなアルカリ金属発生器に管外より通電してアルカリ金属蒸気を発生し、これを前記管球外囲器に取着されたフェースプレートに被着させる。このフェースプレートには光電面の基体金属層とカリウムが予め被着されており前記ナトリウム蒸気を被着後、更にセシウムをもこれに沈積させて光電面を形成する。このセシウム蒸気源は前記発生器内に前記ナトリウム塩と混在させて蒸発させる事も可能である。これに更に活性化工程等通常の工程を経て管球を完成させた。

#### 実施例 2

実施例1は所謂多重アルカリ光電面(multi-alkali)の一製造法であるが、次に前記カリウム塩を前記発生器内に充填した場合についてのべる。この時は、前記アルカリ金属発生器内に前記ナトリウム塩粉末の少くとも一種類にアルミニウム粉末及びクロム酸カリウムを充填するが、その合計量を40mgとした。その時の比率は図面に記載した通りで前記ナトリウム塩6.6mg、クロム酸カリウム6.6mg、アルミニウム25.6mgを充填し、実施例1と全く同様にして光電面を完成した。

実施例1及び2によつて作成された光電面の特性は何れも優秀であり光電感度は $170\mu s/\ell n$ であつて従来の光電面に比較して何等遜色がないばかりでなく、更に大きな特徴としては光電面の信頼性が向上した点である。

これは前記タングステン酸ナトリウム及びモリブデン酸ナトリウムの有用性を示しているもので、又実施例2でも実施例1と同様にセシウム塩を混在させることは可能である。

#### 特許請求の範囲

1 タングステン酸及びモリブデン酸のナトリウム塩より選ばれた少くとも一種の粉末に還元剤粉末を加えた混合物を一部に開口を有する導電性容器に充填したことを特徴とするアルカリ金属発生器。

